

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-246184

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 25 D 3/22

識別記号
101

府内整理番号
F I
C 25 D 3/22

技術表示箇所
101

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-49631

(22)出願日 平成8年(1996)2月14日

(31)優先権主張番号 3 8 8 8 4 4

(32)優先日 1995年2月15日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 594062581

アトテク・ユースエイ・インコーポレイ
テッド

アメリカ合衆国08875-6768ニュージャー
ジー州サマセット、トゥー・リバービュ

ー・ドライブ、ピオーボックス6768

(72)発明者 ニコラス・マイケル・マーティア
アメリカ合衆国ベンシルベニア州ドイルズ
タウン、ブラックフライアーズ・サークル
121

(72)発明者 ジョン・エドワード・マカスキー
アメリカ合衆国ニュージャージー州ベドミ
ンスター、ウエストコット・ロード53

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】高電流密度硫酸亜鉛電気亜鉛メッキ方法及び組成物

(57)【要約】

【課題】高電流密度硫酸亜鉛電気亜鉛メッキ浴への添加剤として用いる組成物、並びに浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、高電流密度荒さ、粒度及び結晶学的配向を調節する方法を提供する。

【解決手段】高分子ポリオキシアルキレングリコール結晶微細化剤を、抗デンドライト剤としてのナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物と組み合わせてを含む硫酸亜鉛水性酸性電気亜鉛メッキコーティング浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節するための物質組成物。該物質組成物を該浴に加え、電流を該浴中の亜鉛アノードから該浴中の金属カソードに亜鉛コーティングを該カソードに付着させるのに十分な時間通すことを含む方法。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸亜鉛水性酸性電気亜鉛メッキコーティング浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節する方法であつて、下記：高分子ポリオキシアルキレングリコールホモポリマー或はコポリマー結晶微細化剤を含むグリコール化合物、及び抗デンドライト剤としてのナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物を含む物質組成物を該浴に加え、電流を該浴中の亜鉛アノードから該浴中の金属カソードに亜鉛コーティングを該カソードに析出させるのに十分な時間通すことを含む方法。

【請求項 2】 前記電流密度が 100～3,000 A/SF である請求項 1 の方法。

【請求項 3】 前記グリコール化合物が分子量 2,000～9,500 を有する請求項 1 の方法。

【請求項 4】 前記コポリマーが、エチレンオキシドをベースにしたランダムコポリマー或はブロックコポリマーである請求項 3 の方法。

【請求項 5】 前記グリコール化合物が、分子量 2,000～9,500 を有するポリエチレングリコールを含む請求項 1 の方法。

【請求項 6】 前記ポリエチレングリコールが分子量 8,000 を有する請求項 5 の方法。

【請求項 7】 下記：高分子ポリオキシアルキレングリコールホモポリマー或はコポリマーを含むグリコール化合物、及び抗デンドライト剤としてのナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物を含む硫酸亜鉛水性酸性電気亜鉛メッキコーティング浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節するための物質組成物。

【請求項 8】 前記グリコールが、炭素原子 2～4 を有するアルキレンオキシドのポリマー或はコポリマーを含み、該グリコール化合物は、分子量 2,000～9,500 を有する請求項 7 の組成物。

【請求項 9】 前記コポリマーが、エチレンオキシドをベースにしたランダムコポリマー或はブロックコポリマーである請求項 8 の組成物。

【請求項 10】 前記グリコール化合物が、分子量 2,000～9,500 を有するポリエチレングリコールを含む請求項 7 の物質組成物。

【請求項 11】 前記高分子ポリエチレングリコールが分子量 8,000 を有する請求項 10 の物質組成物。

【請求項 12】 高分子ポリオキシアルキレングリコールホモポリマー或はコポリマーを含むグリコール化合物、及び抗デンドライト剤としてのナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物を含む硫酸亜鉛水性酸性電気亜鉛メッキコーティング浴を含む、亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼け

を減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節するための物質組成物。

【請求項 13】 前記グリコールが、炭素原子 2～4 を有するアルキレンオキシドのポリマー或はコポリマーを含み、該グリコール化合物は、分子量 2,000～9,500 を有する請求項 12 の組成物。

【請求項 14】 前記コポリマーが、エチレンオキシドをベースにしたランダムコポリマー或はブロックコポリマーである請求項 13 の組成物。

【請求項 15】 前記グリコール化合物が、分子量 2,000～9,500 を有するポリエチレングリコールを含む請求項 12 の物質組成物。

【請求項 16】 前記ポリエチレングリコールが分子量 8,000 を有する請求項 15 の物質組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 発明は、高電流密度硫酸亜鉛電気亜鉛メッキ浴への添加剤として用いる物質組成物、並びにかかる組成物を浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、高電流密度荒さ、粒度及び結晶学的配向を調節するために利用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 スチールのような鉄金属上に電解塗布される亜鉛耐食性コーティングは、耐食性が要求される自動車産業のような産業において広範囲に用いられている。亜鉛は、保護される基材に対して陽極になるため、保護されるべき領域において亜鉛がいくらか残りさえすれば、鉄金属に犠牲保護をもたらす。付着物にわずかのピンホール或は不連続が存在することは、ほとんど重要なことではない。亜鉛は、自動車やチューブラースチール産業において用いられる連続スチール基材の電気亜鉛メッキコーティングのようなほとんどの産業プロセスにおいて連続してメッキされる。酸塩化物や酸性硫酸塩浴は、それらが、シアニド浴に比べて一層高いメッキ速度が可能であることから、広範囲に用いられている。

【0003】 また、EPA規制が、流出物中のシアニドを減少させる或は除去することを要求していることから、シアニド浴も示した。クロリド浴は、アンモニウムイオン及びキレート化剤を含有する中性クロリド浴、並びに中性浴において用いられるアンモニウムイオンの代わりにカリウムイオンを使う pH 約 3.0～約 5.5 を有する酸クロリド浴を含む。酸浴は、実施において、中性浴に大きく取って代わってきた。

【0004】 鉄金属上の亜鉛付着物についてのASTM規格は待ち設けるサービスの過酷度に応じて、厚さ約 5～約 25 μm を必要とする。ASTM B633-78, Specification For Electro deposited Coatings Of Zinc On Iron and Steel。水素が平衡

(3)

3

条件下で優先的に析出されるので、亜鉛は、水素過電圧により水溶液から析出される。

【0005】これらのプロセスにおいて採用される典型的なメッキ用タンクは、約5,000から約300,000ガロン(19~1,100kl)のあたりを収容し、亜鉛か或は亜鉛ニッケル合金のような亜鉛合金のいずれかをメッキするために採用されることができる。これらは、連続メッキ浴で、直径約8フィート(2.4m)のスチールロールを速度約200から約850フィート/分(61~260m/分)のあたりで、約20~約80グラム/m²の様々な塗布量及びコーティング厚さ約6~約10μmで収容する。溶液流量は、およそ0.5~5m/秒である。

【0006】スチールが導電性ロール上を延伸されかつロールに対してプレスされて適当な接触がもたらされる。可溶性亜鉛或は不溶性酸化イリジウム被覆チタンアノードが、浴中にコーティングロールに隣接して浸漬される。亜鉛ニッケル合金メッキ作業の場合、炭酸ニッケルが系に加えられる。アノード電流密度は、カソード電流密度と一致して変わる。

【0007】しかし、高い電流密度において亜鉛の過多の集積が行われ得る。比較的狭いスチールストリップが被覆されているならば、系に過多のアノードが存在し得る。被覆されるべき次のストリップのサイズが大きくなるかもしれないことから、過多のアノードを取り去ることは不可能である。ラインの機構の故に、メッキされる種々の基材のサイズに適応させるために、アノードを取り去ったり、加えることは煩わしすぎる。電流密度約50~約100A/dm²(400~1,000ASF)が採用され、かかる電流密度は、スチール基材のエッジ上に亜鉛が過多に集積する原因ともなる。そのような高電流密度メッキについての酌量は、溶液導電率を調節し、接近したアノードカソード間隔を供し、かつ高い溶液流量をもたらすことによってなされる。

【0008】別の主要な問題は、高い電流密度[HCD]が、被覆されているスチールストリップの縁でデンドライトの形態の荒さを生じることである。これらのデンドライト状付着物は、メッキする或はすぐ間に離脱(break off)し得る。電気亜鉛メッキされたスチールがロール上を通されるにつれて、これらのゆるんだデンドライトは、被覆された基材に埋め込まれるようになり、次いで亜鉛ピックアップと呼ばれる欠陥として現れる。被覆されるスチールストリップの縁は、また、厚さが不均一であり、HCD加工のために焼かれ。加えて、HCDプロセスは、スチールストリップの幅を横切る荒さを引き起こし、亜鉛コーティングの粒度及び結晶学的配向を変え得る。それにもかかわらず、HCDプロセスは、生産速度が直接電流密度に関係する、すなわち電流密度が高くなる程、得られるコーティングライン速度は大きくなることができるので、産業上望ま

(4)

4

しいものである。

【0009】よって、これらの問題を一部相殺するためには、種々の結晶微細化剤[GR]や抗デンドライト剤[ADA]が用いられる。それにもかかわらず、エッジが荒くなり、厚さが不均一になり、エッジが焼けることの問題は、完全には解消されておらず、その結果、ほとんどの工業プロセスは、スチールストリップが被覆された後に、スチールストリップからエッジをトリムすることを必要とする。現在、エッジをトリムするのに、ダイヤモンドナイフが使用される。過多の亜鉛集積を取り除くのに、その他の機械的手段もまた用いてよい。GRやADA添加剤もまた、亜鉛コーティングのHCD荒さ、粒度及び配向に関する問題を完全には排除しない。

【0010】標準のGR或はADA物質の内のいくつかに關し、スチールストリップは、低い添加剤濃度において相当のHCD焼けを示すのに対し、高い濃度において小さな節(nodularity)或はHCD荒さが依然見られることが分かった。

【0011】被覆されたスチールストリップの表面荒さは「Ra」単位で表わされるのに対し、荒さの度合は「PPI」単位或はインチ当りのピークで表わされる。これらのパラメーターは、表面荒さがペイント接着を助成しかつ適したPPI値は、次いでプレス成形される自動車部品或はその他の部品の製造において用いられる亜鉛被覆されたスチールについての形成作業の間に重要な油の保留を助成する点で重要である。経験法では、Ra及びPPI値は、基材のそれらの値に近くすべきである。亜鉛コーティングを基材に比べて滑らかにするよりもむしろ荒くする、その逆にするのが一層良好になる例がいくつかある。よって、Ra値は、大概、所望の仕上げに応じて基材についてのRa値の20%より小さくすべきでなく又は20%を越えるべきでなくかつ大概、約40マイクロインチ(1マイクロメーター)を越えるべきでない。PPI値は、約150から約225のあたりにすべきである。加えて、電着された亜鉛の種々の結晶学的配向[(002)、(110)、(102)、(100)、(101)及び(103)]の内、一層良好な結果は、ランダムに配向された付着物に関する得られることが分かった。

【0012】上述した通りに、生産速度は、電流密度が増大するにつれて増大させることができ、現在産業により採用されている電流密度は、約1,000ASF(110A/dm²)であり、一層大きな生産速度を得るために、約1,500から約3,000ASFあたりの電流密度が探究されている。これらの一層高い電流密度における作業は、容認し得ないエッジ焼け、デンドライト状形成及び脱離、粒度、所定の配向を得る或は保持することに関する問題、並びに表面荒さについての容認し得ない値を生じてきた。加えて、約1,000ASFにおいて用いられるメッキ浴への添加剤の内の多くは、前記

(4)

5

の困難を適当に処理しない。

【0013】Pilavovのソ連国特許第1, 606, 539号は、モノエタノールアミン中で造られるホルムアルデヒドと1、5-及び1、8-アミノナフチルアレンスルホン酸との縮合コポリマーを含有するスチールを電気亜鉛メッキするための弱酸性浴について記載している。亜鉛メッキされたスチールは、慣用の浴から得られるものに比べてわずかの延性の低下を示す。

【0014】ワタナベ等の米国特許第4, 877, 497号は、塩化亜鉛、塩化アンモニウム又は塩化カリウム及び飽和カルボン酸ナトリウム又はカリウム塩を含有する酸性電気亜鉛メッキ用水溶液について記載している。その組成物は、アノードスラッジの生成を抑制する。ツチダ等の米国特許第4, 581, 110号は、キレート化剤で可溶化させた鉄を含有するアルカリ性浴から亜鉛一鉄合金を電気メッキする方法について記載している。

【0015】Strom等の米国特許第4, 515, 663号は、比較的低い濃度のホウ酸並びにヒドロキシル基を少なくとも3つ及び炭素原子を少なくとも4つ含有するポリヒドロキシ添加剤を含有する亜鉛及び亜鉛合金を析出させるための酸性電気メッキ用水溶液について開示している。

【0016】Panecasioの米国特許第4, 512, 856号は、エトキシル化/プロポキシル化多価アルコールを新規な結晶微細化剤として用いる亜鉛メッキ用溶液及び方法について開示している。Kohlの米国特許第4, 379, 738号は、無水フタル酸誘導化合物及びそれらの類似体にポリエトキシアルキルフェノールを組み合わせたものをベースにした抗デンドライト添加剤を含有する浴から亜鉛を電気メッキするための組成物について開示している。

【0017】Arcillesiの米国特許第4, 137, 133号は、少なくとも一種の浴可溶性の置換された又は未置換のポリエーテル、芳香族又はヘテロ芳香族基を含有する少なくとも一種の脂肪族不飽和酸及び少なくとも一種の芳香族又はN-ヘテロ芳香族アルデヒドを協同性(cooperating)添加剤として含有する酸性亜鉛電気メッキプロセス及び組成物について開示している。

【0018】Hildering等の米国特許第3, 960, 677号は、カルボキシを末端基とするアニオン性湿潤剤並びにフラン、チオフェン及びチアゾールをベースにした複素環式光沢剤化合物を含む酸性亜鉛電気メッキ浴について記載している。Dubrow等の米国特許第3, 957, 595号は、均一電着性を向上させるためにポリ第四アンモニウム塩及びモノマー第四塩を含有する亜鉛電気メッキ浴について記載している。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明は、関連する技術の制限及び不利によるこれらやその他の問題

6

の内の一つ又はそれ以上を実質的に除去する方法及び組成物を指向する。これらやその他の利点は、上述した従来の方法及び組成物の制限及び不利の内の一つ又はそれ以上を実質的に除去する方法及び物質組成物を提供する本発明に従って得られる。発明の更なる特徴及び利点は、下記の記述において説明することにし、一部下記の記述から明らかになるものと思い、或は発明の実施により学ぶことができよう。発明の目的及びその他の利点は、特に記述及び特許請求の範囲において記載する方法及び物質組成物によって実現されかつ得られることになる。

【0020】

【課題を解決するための手段】発明のこれらやその他の利点を達成するためにかつ発明の目的に従い、発明は、具体化しつつ広く記載する通りに、硫酸亜鉛水性酸性電気亜鉛メッキコーティング浴から得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節するための高電流密度電気亜鉛メッキ方法及び物質組成物を含む。その方法は、高分子ポリオキシアルキレングリコール及び抗デンドライト剤として作用するナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物を含む物質組成物を浴に加えることによって行う。電流を、浴中の亜鉛アノードから浴中の金属カソードに、カソード上に亜鉛コーティングを析出させる程の時間通す。発明のこの態様において言う通りのHCDの高い電流密度とは、約50～約4, 000ASF又はそれ以上、約100～約3, 500ASF、或は約300～約3, 000ASF、特に約1, 000～約3, 000ASFの電流を含むことを意図する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の組成物に関し、及び本発明の方法に従って用いることができる硫酸亜鉛電気亜鉛メッキコーティング浴は、通常、溶液1リットル当たり約0.4から約2.0モルのあたり、特に約1.2から約1.7モルのあたりの硫酸亜鉛と溶液1リットル当たり約0.25から約1.5モルのあたり、特に約0.75から約1.25モルのあたりの硫酸(本明細書以降に記載する)の内の一組をベースにしたアルカリ金属塩との混合物を含む。アルカリ金属は、第1A族金属の内のいずれか一種又はこれらの混合物、特にナトリウム又はカリウム、好ましくはカリウムにことができる。

【0022】浴のpHは、約1.2から約3.2のあたり、特に約1.5から約2.2のあたりにするのがよい。pHを調整するために、硫酸を浴に加えるのがよい。これらの酸は、当分野で良く知られており、とりわけ硫酸、亜硫酸、発煙硫酸、チオ硫酸、二亜チオン酸、メタ硫酸、二チオン酸、ピロ硫酸、或は過硫酸、等並びにこれらの混合物、特に2成分又は3成分混合物を含む。硫酸は、それが市販されていることから、好適であ

(5)

7

る。

【0023】浴は、温度約100°F～約170°F(38°～77°C)、特に約120°F～約150°F(49°～66°C)において作動させる。電気亜鉛メッキ方法は、これまでに記載した、金属基材、特にスチール基材を、電流を電気亜鉛メッキコーティング浴に浸漬した亜鉛アノードから浴中の金属カソードに、カソード上に亜鉛コーティングを付着させる程の時間通すことによって被覆するための条件下でかつ様式で行う。

【0024】発明の物質組成物を浴に、得られる亜鉛コーティングの高電流密度デンドライト形成及びエッジ焼けを減少させ、並びに高電流密度荒さ、粒度及び配向を調節するために加える。物質組成物は、結晶微細化剤として用いる高分子ポリオキシアルキレングリコール、及び抗デンドライト剤とし用いるナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物を含む。

【0025】高分子ポリオキシアルキレングリコールは、約0.025から約1.0g m/リットルのあたり、特に約0.05から約0.2g m/リットルのあたりの量で用いる。高分子ポリオキシアルキレングリコールは、分子量約2,000～約9,500、特に約6,500～約9,000を有するものを含む意図である。

【0026】抗デンドライト剤とし用いるナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物は、約0.025から約1.0g m/リットルのあたり、特に約0.05から約0.2g m/リットルのあたりの量で用いる。高分子ポリオキシアルキレングリコール対ナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物との比は、約1.5:1から約1:1.5あたり、特に約1.2:1から約1:1.2のあたりである。

【0027】前述の量は、電気亜鉛メッキコーティング浴に加える前の物質組成物の種々の成分の量を含む。この物質組成物をこのコーティング浴に加える場合、それは、液、好ましくは水中の溶液或は分散液として、組成物がコーティング浴中に、浴中の亜鉛のモル量を基準にして約50～約200ppm、特に約75～約125ppmの量で存在するように加えるのが好ましい。

【0028】使用するグリコールは、低級アルキレンオキシド、例えば炭素原子2～約4を有するそれらのアルキレンオキシドをベースにし、それらのポリマーばかりでなく、またエチレンとプロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドとのコポリマーのようなコポリマーも含む。コポリマーは、ランダムコポリマーでも或はブロックコポリマーでもよく、ブロックコポリマーの反復単位はヘテリック(heteric)もしくはブロック、或は当分野で知られているこれらの反復単位の種々の組合せである。ポリオキシアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール或は本明細書中に記載する通りのその種々のコポリマー、及び特に分子量約2,000～約9,500を有するポリエチレングリコール、好まし

くは平均分子量約8,000を有するポリエチレングリコールを含むのが好ましい。これらの化合物は、Union Carbide Corporationにより販売されるCABOWAX(登録商標)PEG4000(分子量3,000～3,700)、PEG6000(分子量6,000～7,000)及びPEG8000を含む。

【0029】本明細書中で用いる通りの分子量及び平均分子量なる用語は、重量平均分子量を意味することを意図する。一実施態様では、ポリオキシアルキレングリコールは、作業温度において実質的に水溶性であるのが好ましく、ポリオキシアルキレングリコールエーテルの全

ブロック、ブロッカー-ヘテリック、ヘテリック-ブロック或はヘテリック-ヘテリックブロックコポリマー(アルキレン単位は炭素原子2～約4を有する)にすることができる、疎水性及び親水性ブロック(各々のブロックは、少なくともオキシエチレン基もしくはオキシプロピレン基或はこれらの基の混合物をベースにする)を含有する界面活性剤を含んでもよい。また、コポリマーとホモポリマーとの混合物、特に2或は3成分混合物を用いてもよい。

【0030】利用可能な種々のポリエーテル-ポリオールブロックコポリマーの内で、好適な物質は、界面活性剤の場合、疎水性及び親水性ブロックを含有し、各々のブロックは、少なくともオキシエチレン基もしくはオキシプロピレン基或はこれらの基の混合物をベースにするのが好ましいポリオキシアルキレングリコールエーテルを含む。

【0031】これらの物質を得る最も一般的な方法は、

エチレンオキシドのようなアルキレンオキシドと少なくとも1つの反応性水素を含有する物質とを反応させることによる。別のルートは、活性な水素物質と予備成形したポリグリコールとを反応させること或はアルキレンオキシドの代わりにエチレンクロロヒドリンを使用することを含む。反応する活性な水素物質は、少なくとも1つの活性な水素、好ましくはアルコール、随意に酸、アミド、メルカプタン、アルキルフェノール、等を含有しなければならない。第一級アミンを同様に用いることができる。

【0032】特に好適な物質は、ブロック重合技術によって得られるものである。モノマー供給及び反応条件を注意深く調節することにより、親水性-親油性バランス(HLB)、湿潤及びフォーミング力のような特性を正確にかつ再現可能に調節することができる一連の化合物、例えば界面活性剤を調製することができる。初期ポリマー-ブロックを形成する際に用いる初期成分の化学的性質は、物質の種別を決めるのが普通である。初期成分は、疎水性である必要はない。界面活性剤の場合、疎水性は2つのポリマーブロックの内の1つに由来することになる。第一ポリマーブロックを形成する際の初期成分

50

(6)

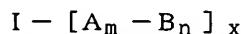
9

の化学的性質は、物質の種別を決めるのが普通である。典型的な出発原料或は初期成分は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、等のような一価アルコール、並びにグリコール、グリセロールのような二価物質、それより高級なポリオール、エチレンジアミン、等を含む。

【0033】界面活性剤である、本発明のこの態様を実施するために適した種々のクラスの物質は、Schmolkaにより「Non-Ionic Surfactants」、Surfactant Science Series 2巻、Schick, M. J. 編集、ニューヨーク在Marcel Dekker, Inc.、1967、第2章に記載されており、同文献を本明細書中に援用する。

【0034】第一のかつ最も簡単なコポリマーは、各々のブロックが均質である、すなわち調製の各々の工程の間に単一のアルキレンオキシドをモノマー供給において用いるものである。そのような物質は、全ブロックコポリマーと呼ばれる。次のクラスは、ブロッカー-ヘテリック及びヘテリック-ブロックと呼ばれるものであり、これらでは、分子の一部が単一のアルキレンオキシドで構成され、他はかかる物質の二種又はそれ以上の混合物であり、それらの内の一種は分子の均質なブロック部分と同じものでもよい。そのような物質を調製する際に、分子のヘテロ部分は全くランダムになる。これらのコポリマーの性質は、純のブロックコポリマーの性質と完全に異なるものになる。他のクラスは、異なる反復単位の調製における両工程が、アルキレンオキシドの混合物を加えることを伴うものであり、ヘテリック-ヘテリックブロックコポリマーと規定される。

【0035】ブロックコポリマーは、一価アルコール、酸、メルカプタン、第二級アミン或はN-置換されたアミドのような一官能価出発原料により代表される。そのような物質は、通常下記式によって例示することができる：



式中、Iは前記した通りの出発原料分子である。A部分は、アルキレンオキシド単位を含み、その内の少なくとも1つの水素はアルキル基或はアリール基で置換されてもよい反復単位であり、mは重合度であり、通常約6より大きい。B成分は、オキシエチレンのような他の反復単位であり、nは、再び重合度である。xの値はIの官能価である。すなわち、Iが一官能価のアルコール或はアミンである場合、xは1であり；Iが、ジオール（例えば、プロピレングリコール）のような多官能価出発原料である場合、xは、Pluronics（登録商標）界面活性剤の場合のように、2である。Iが、エチレンジアミンのような四官能価出発原料である場合、xは、Tetronic（登録商標）界面活性剤の場合のように、4になる。このタイプの好適なコポリマーは、ポリ

10

オキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーである。

【0036】多官能価出発原料は、また、均質なブロックコポリマーを調製するのに、用いてよい。ブロッカー-ヘテリック及びヘテリック-ブロック物質において、Aか或はBのいずれかは、オキシドの混合物になり、残りのブロックは均質なブロックになる。コポリマーが界面活性剤である場合、一方のブロックは疎水性物質になり、他方は親水性物質になり、2つのポリマー単位の内のどちらも、水可溶化単位として働くことになるが、特性は、どれが使用されるかに応じて異なることになる。多官能価出発原料は、また、このタイプの物質においても用いることができる。

【0037】ヘテリック-ヘテリックブロックコポリマーは、本質的に前に検討したのと同じ方法で調製し、主たる差異は、各々の工程におけるアルキレンオキシド用のモノマー原料を二種又はそれ以上の物質の混合物で構成することである。従って、ブロックは、モノマー原料のランダムコポリマーになる。界面活性剤の場合、溶解性は、潜在的に水溶性の物質と水不溶性の物質との相対的な比によって決められることになる。

【0038】本発明に従って用いるポリオキシアルキレングリコールエーテルブロックコポリマーの平均分子量は、約2,000～約9,500、特に約2,000～約8,500である。A反復単位対B反復単位の重量比もまた、約0.4:1～約2.5:1、特に約0.6:1～約1.8:1、好ましくは約0.8:1～約1.2:1の範囲になる。

【0039】一実施態様では、これらのコポリマーは、下記の一般式を有する：



式中、Rは、平均分子量約500～約8,000、好ましくは約1,000～約6,000、特に約1,200～約5,000を有し、Rは、通常、典型的な界面活性疎水性基であるが、また、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基或はこれらの基の混合物のようなポリエーテルでもよい。上記の式において、xは、酸素或は窒素或はポリオキシエチレン鎖を疎水性物質に結合することができる別の官能価のいずれかである。ほとんどの場合、反復単位におけるオキシエチレン単位の平均数であるnは、約5或は約6より大きくなければならない。これは、特に、物質を有用にさせる程の水溶性を付与することを所望する場合である。

【0040】ポリオキシアルキレングリコールエーテルは、好適な非イオン性ポリエーテル-ポリオールブロックコポリマーである。しかし、発明において有用なその他の非イオン性ブロックコポリマーは、下記を出発原料として使用する改質ブロックコポリマーにすることができる：(a)アルコール、(b)脂肪酸、(c)

(7)

II

アルキルフェノール誘導体、(d) グリセロール及びその誘導体、(e) 脂肪アミン、(f) 1, 4-ソルビタン誘導体、(g) ヒマシ油及びその誘導体、並びに(h) グリコール誘導体。

【0041】抗デンドライト剤として用いる好適なナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化縮合生成物は、BLANCOL (登録商標) -Nを含む。BLANCOL-Nの均等物は、メトキシル化スルホネートであるTAMOL (登録商標) -Nである。発明の組成物は、本明細書中で規定する通り、特に約1500～約3000ASFの高い電流密度においてデンドライト形成及びエッジ焼けを減少させるのに特に有効である。

【0042】その組成物を、下記の通りに硫酸亜鉛溶液を含有するメッキ用セルにおいて評価した：

Zn 90～100 g/L
CABOWAX 8000 0.1 g m/リットル
BLANCOL-N 0.1 g m/リットル
pH 1.5; 60°C; 52 a/dm² (500 A/F 2)

溶液流れ：乱流

本発明の組成物を、セル中の硫酸亜鉛溶液に、溶液中に存在するZnのモル量を基準にして組成物の各々の成分を100 ppmの量で加えた。デンドライトは形成されず、これらのコーティング条件においてエッジ焼けの相当の減少が観測された。

【0043】亜鉛の合金は、また、上記の配合物をコーティング浴への添加剤として用いて、析出させてもよい。ニッケル合金は、亜鉛タイプの防食コーティングにおいて用いられる最も一般的な亜鉛の合金であり、これらのタイプの合金コーティングの調製もまた本発明の範

12

囲内である。ニッケルの外のその他の第VIII族金属のいずれもこれに関することができ、コバルトを含む。Cr又はMnとの亜鉛合金もまたメッキすることができる。第VIII族及び/又は第IIB族又はCr又はMnからの合金用金属の混合物、特に2成分或は3成分合金もまた調製することができ、この場合、合金用金属をコーティング中に、約0.1から約20重量%あたり、特に約5から約15重量%あたりの量で存在させる。

【0044】合金は、合金金属をコーティング浴の中に当分野で良く知られている様式でアノードとしてか或は合金用金属の塩をコーティング浴に加えることによるかのいずれかで装入することにより調製する。

【0045】例は、電気亜鉛メッキ方法を、スチール基材上に行う方法として記載するが、純金属であろうと或は金属合金であろうと任意の導電性金属基材を用いてよく、かかる金属基材はその他の鉄-合金基材或は第I B、IIB、IIIA、IVA、IVB、VA、VB、VIBもしくはVIB族をベースにした金属もしくは合金を含み、合金は、これらの金属の内の二種又はそれ以上の組合せ、特に金属の2又は3又は4成分の組合せを含む。合金用金属は、基材中に約0.1から約20重量%あたり、特に約5から約15重量%あたりの量で存在させる。

【0046】当業者ならば、発明の組成物及び方法に、種々の変更態様及び変更を発明の精神或は範囲から逸脱しないでなし得ることを認めるものと思う。本発明のこれらの変更態様及び変更は、特許請求の範囲の記載及びそれらの均等の範囲内に入る限り、発明の一部として含む意図である。